(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-76980

(43)公開日 平成11年(1999) 3月23日

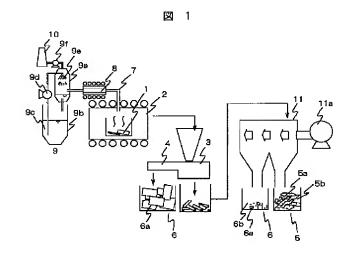
(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I			
B 0 9 B 3/00		B 0 9 B 3/00	3 0 2 A		
B 0 2 C 21/00		B 0 2 C 21/00) A		
B 0 7 B 9/00		B 0 7 B 9/00) A		
B 0 9 B 5/00	ZAB	B 0 9 B 5/00	ZABQ		
		審査請求未	請求 請求項の数5 OL (全 6 頁)		
(21)出願番号	特願平9-245015	(71)出顧人 000	0005108		
			式会社日立製作所		
(22)出願日	平成9年(1997)9月10日	東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地			
			田健		
		茨均	城県日立市大みか町七丁目1番1号 株		
		式	会社日立製作所日立研究所内		
		(72)発明者 佐道	藤晃二		
		茨坦	城県日立市大みか町七丁目1番1号 株		
		式:	会社日立製作所日立研究所内		
		(72)発明者 佐	藤和彦		
		茨 基	城県日立市大みか町七丁目1番1号 株		
		式	会社日立製作所日立研究所内		
		(74)代理人 弁3	理士 小川 勝男		
			最終頁に続く		
		I			

(54) 【発明の名称】 プリント基板の処理方法

(57)【要約】

【課題】廃プリント基板のリサイクル率の向上を図る。 【解決手段】廃プリント基板を構成する樹脂がガスを発 生して変化し且つ廃プリント基板を構成する金属と非金 属無機物質とが化合物を生成することが実質的にない温 度範囲において、廃プリント基板を加熱し、その後、機 械的に外力を加えて破砕する。

【効果】廃プリント基板から、金属及び非金属を効率よ く分離、回収できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】樹脂と金属と非金属無機物質とからなるプリント基板の廃品を加熱処理したのち粉砕して金属と非金属無機物質とを分離回収する方法において、前記プリント基板の加熱処理を樹脂がガスを発生し且つ金属と非金属無機物質とが化合物を形成しない温度で行って樹脂からガスを発生させ、その後破砕機により破砕することを特徴とするプリント基板の処理方法。

【請求項2】請求項1に記載の方法において、前記プリント基板の加熱温度を270℃以上,450℃以下とすることを特徴とするプリント基板の処理方法。

【請求項3】請求項1に記載の方法において、前記破砕時に該プリント基板の温度を250℃以下まで下げておくことを特徴とするプリント基板の処理方法。

【請求項4】請求項1に記載の方法において、前記プリント基板の加熱により樹脂から発生したガスを回収し、該ガスを酸素含有雰囲気中で加熱して該ガスに含まれている炭化水素分を分解し、その後該ガス中に残留するハロゲン化合物をアルカリ水溶液により中和することを特徴とするプリント基板の処理方法。

【請求項5】請求項1に記載の方法において、前記破砕機によりプリント基板を破砕したのち、篩い分け法,風力選別法及び渦電流選別法の内の少なくとも1つを用いて、金属と非金属無機物質とを分離することを特徴とするプリント基板の処理方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は廃プリント基板の処理方法に係り、特に廃プリント基板中の金属及び非金属を分離,回収する方法に関する。

[0002]

【従来の技術】リサイクル再利用で重要なことは、リサイクル対象物の材料別の分離・選別である。ところが、金属、非金属無機物質及び樹脂により構成されている廃プリント基板は材料別の選別が難しい。従って、廃プリント基板は、従来は電子部品や有害なはんだがついたままシュレッグ処理され、最終処分場に埋立処分されているのが殆どであり、金や銅に代表される金属の回収は僅かに行われている程度で効果的なリサイクルは殆どされていない。一般的に廃プリント基板のリサイクルとしては、以下が知られている。

【0003】その1は、特開平2-88725号公報記載のように、廃プリント基板を800℃以上から銅の溶融温度までの温度で樹脂分が着火してカーボンになる程度の空気の供給下で焙焼し、ついで粉砕して銅を選別、回収する方法である。

【0004】その2は特開平6-228667 号公報記載のように、プリント基板を粗粉砕及び微粉砕工程で粉砕し、得られた粉砕物を比重分離によって金属成分を多く含有する部分と、樹脂や充填材等からなる部分に分離し、回

収する方法である。

【0005】その3は特開平6-256863 号公報記載のように、プリント基板を還元性雰囲気下かつ450℃~1000℃の温度雰囲気下で乾留し、残留物を大気に接触しても急激に酸化されない程度の温度にまで冷却し、その後粉砕し、粉砕物から銅などの金属とガラス等の基材構成物とを分別する方法である。

【0006】その4は特開平6-296957 号公報記載のように、部品搭載の廃プリント基板を酸素を含んだ雰囲気中で加熱し金属成分を酸化させ、粉砕処理により粉状に微粉砕し構造材、建材、絶縁材における充填材として利用する方法である。

【0007】その5は特開平7-75771号公報記載のように、廃銅張り積層板を切断し、除熱時に樹脂が元の状態に戻る温度範囲で加熱保持しつつ浮遊状態で相互に衝突させて、銅とその他の成分とに分離する方法である。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記各方法はいずれも以下に示すような課題を含んでいる。

【0009】その1に示した方法は、800℃以上の高温に加熱するためエネルギー消費量が多く、また、この温度範囲では、金や銅の金属類は基板中のガラス繊維等の非金属強化材と反応しガラス化する。ガラス化した金属類を再精錬することはエネルギー消費量が多く回収効率も低くなる。

【0010】その2に示した方法は、金属やガラスウールなどの非金属材料などと樹脂が密着している状態であるために被粉砕物の強度が強くて、基板を微粉砕するのが大変難しい。したがって特殊な破砕機を使用する必要があるため、処理コストが高くなる。また、金や銅等の金属材料は樹脂やガラス繊維と強固に密着しているため、微粉砕しても樹脂と分離しない金属が多いため、回収率は低く、回収後も金属と樹脂を分離する工程が必要である。

【0011】その3に示した方法は、上記その1に示した方法と同様にエネルギー消費量が多く、且つ、上記温度範囲では金属がガラスと反応しガラス化するため、回収効率は低い。

【0012】その4に示した方法は、金属を回収せず微 粉砕物をそのまま充填材として利用するものであり利用 分野が限られる。

【0013】その5に示した方法は、無処理のままなので切断が難しく、且つ浮遊状態で相互に衝突させるには特殊なサイクロンを使用する必要がある。また、本方法は機械的な外力を加えずに切断した基板同士の衝突のエネルギーにより金属を分離しようというものである。切断した基板は軽く、風力のみでは、切断された基板をサイクロン中で相互に衝突させても基板から金属を分離するだけのエネルギーの付与は疑問である。

[0014]

【課題を解決するための手段】本発明による廃プリント基板処理方法は、樹脂と金属及び非金属無機物質とで形成された廃プリント基板を対象とする。廃棄物をリサイクル再利用するためには、構成材料それぞれを分離することが好都合であるが、プリント基板では、金属をはじめとする各種無機物質と樹脂が物理的・化学的結合により一体化されており、通常の方法では分離できない。

【0015】本発明では、このようなプリント基板において最も確実で効率的な構成材料の分離は、金属と非金属に分離することであることを見出し、さらにこの考えを実現させうる方法を見出した。

【0016】廃プリント基板分離のポイントは樹脂にあ る。樹脂はプリント基板全体を一体化させている。とこ ろが、本発明による適切な温度の加熱により、樹脂自信 がガスを発生し不可逆的に変化する。このように樹脂が 変化した場合、樹脂の一体化作用を低減でき廃プリント 基板の分離が容易になる。同時に、樹脂中に含まれてい る樹脂強度強化成分がガス化することにより樹脂強度も 大きく低減する。樹脂のガス化は、大気中雰囲気でも窒 素等の不活性雰囲気でも良い。加熱温度は重要である。 本発明による加熱温度は270~450℃が好適であ る。加熱温度が最適温度より低ければ、樹脂からガスが 発生しないため、好適でない。450℃以上ではプリン ト基板中の銅とガラスウール等の非金属無機物質が反応 して化合物を形成し、金属と非金属無機物質の分離が極 めて難しくなるため好適ではない。なお、プリント基板 を構成している金属同志の反応及び化合物化は金属の回 収に悪い影響を与えない。

【0017】上記に説明した最適な加熱により、一体化 作用の低下した廃プリント基板に機械的に外力を加えて 破砕すると、廃プリント基板中の金属及び非金属無機物 質を効率よく分離,回収することが可能となる。プリン ト基板内部では、スルーホールを構成する多数の小型銅 製パイプや銅細線、銅箔が存在し、それらがガラスウー ル等の非金属無機物質と異種材料の組み合わせとして幾 何学的に複雑に絡み合っている。金属の分離には、これ らを切断しときほぐす力が必要であり、機械的に外力を 加えた破砕がこの力となる。例えば、カッターによる破 砕をすれば大量処理もできる。加熱処理で廃プリント基 板の一体化力と強度が低減されているため、通常では大 きな動力や低い生産性を示すカッターによる破砕も本発 明ではきわめて円滑な破砕が可能である。廃プリント基 板の外から機械的な外力をあたえて破砕をしない場合に は、分離する力が低いため、分離率が低下して好適でな い。機械的に外力を与えて破砕するには、250℃以下 にする必要がある。250℃以上では、外力を与える破 砕機の破砕能力が十分に発揮されないため分離性能が劣

【0018】廃プリント基板に機械的に外力を加えて破砕された分離物の選別には、各種方法が採用できるが、

特に、篩い分け法及び風力選別法及び渦電流選別法の三種類の選別法の中で少なくとも一つ以上の方法を用いることが好適である。本発明による加熱処理,外力付与による破砕では、金属及び非金属は、材質の延性に基づいて延性に劣るものほど小さくなるという、破砕寸法に差異の生じることを見出した。よって、篩い分け法は有効な方法になる。また、本発明では、廃プリント基板の金属と非金属が分離されているため、金属は非金属より比重が大きいこと、金属は渦電流で選択的に分離されることの性質が応用でき、風力選別法及び渦電流選別法による選別が可能である。これは、金属と非金属の分離を狙った本発明の効果である。従って、比重差を利用する風力選別法及び渦電流選別法は本発明における重要部分である。

【 O O 1 9 】加熱処理では、プリント基板を構成する樹脂が変化してガスを発生する。ガス化成分の中には樹脂強化成分が含まれているため樹脂は同時に軟化して以後の破砕処理を容易にする。ガス化成分の中の臭素などを含むハロゲン化合物系ガスは、ガス中の炭化水素成分が殆ど分解する温度まで加熱すると、アルカリ性溶液と中和することが可能である。

【0020】上記発明をシステム化すれば、廃プリント基板を効率よく処理することが可能となる。また、多くの製品・部品の処理において、プリント基板のような処理困難物を含む場合、その存在により製品・部品の処理自体が困難になる。ところが、本発明によるシステムを多くの製品・部品を処理する中に設ければ、多くの製品・部品処理を効果的に実施できる。これは本発明が意図する解決課題である。したがって、本発明によるシステムが含まれる当該廃プリント基板を含む製品あるいは部品全体を処理する処理システムも本発明に該当する。

[0021]

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づき説明する。

【0022】図1は、本発明の一実施例である廃プリント基板処理システムプロセスである。図1に示したプロセスの構成は、廃プリント基板1,基板加熱装置2,破砕機3,破砕機3に併設する風力選別装置4,風力選別装置11,ブロワー11a,回収ポット5,回収された銀箔類5a,回収された金メッキ部5b,非金属無機物質中心の回収ポット6,回収されたガラスウール材6a,回収された樹脂残渣6b,排気ガス7,排気ガス加熱装置8,中和処理装置9,中和処理槽9a,中和液回収槽9b,中和液9c,中和液循環ポンプ9d,シャワーノズル9e,排気ポンプ9f,無害排気ガス10,排気口12より成る。

【0023】プリント基板は、図3に示すようにガラスウール等の非金属無機物質と、エポキシ樹脂、導体回路となる銅箔などが複雑にからみ合って構成されており、またスルーホールを構成する多数の銅製パイプを有す

る。

【0024】廃プリント基板1は基板加熱装置2に投入 される。ここで、基板加熱温度は基板の種類にもよる が、270℃以上450℃以下であれば良い。270℃ より低いと、基板中の樹脂の反応、変化速度が著しく遅 く実用に供せず、また、450℃を越えると基板中の金 属とガラスウール材が反応し始め金属がガラス化し、こ のため、金属の回収率は著しく下がるため適当でない。 この基板加熱装置2で廃プリント基板1中の樹脂分は変 化しその時にガスを発生する。これらは、排気ガス7と して排出され、廃プリント基板1は金メッキや銅箔及び 銅線などの金属部分とガラスウールなどの非金属無機物 質の一体化は低下している。ところが、メッキ等で形成 された銅スルーホールや銅細線はこれら異種材質を結合 している場合がある。ここで廃プリント基板1を破砕機 3にかけると金属や非金属無機物質は容易に分離する。 ここで破砕機3としては、例えば図2に示すようなもの が好適である。スルーホールが多い場合には、カッター を用いた破砕機が便利である。基板上に電子部品が多数 搭載されている場合には、前段に粗破砕機の使用も好適 である。非金属無機物質はガラスウールが大半をしめ る。金属部分は、金メッキされた銅線及び銅箔と、銅 箔、銅細線、銅スルーホールパイプが大半を占める。ガ ラスウールの多くは、破砕時に発生する風力を利用した 風力選別装置4により回収ポット6に回収される。回収 ポット6で回収されない分離物を風力選別装置11にか けることによりブロワー11 aの風力により、回収ポッ ト与に主に金属が回収され、回収ポット6に主に非金属 無機物質が回収される。また、基板加熱装置2で廃プリ ント基板1中の樹脂分が反応,変化して生じた排気ガス 7は少なくとも炭化水素系ガスであるが、廃プリント基 板1中の難燃剤が反応してできた臭化メチル, 臭化エチ ルに代表されるハロゲン化炭化水素を含んでいるため、 これを排気ガス加熱装置8に於いて酸素を含んだ雰囲気 中で加熱して、未燃炭化水素を全て反応させ、その後中 和処理槽9 a に導入する。中和処理槽9 a では中和液回 収槽9 b 内の中和液9 c が中和液循環ポンプ9 d により 吸引され、シャワーノズル9eより噴射される。ここ に、排気ガス加熱装置8より導入された排気ガスはシャ ワーノズル9eから噴射された中和液により中和され、 排気ポンプ9 f により吸引され、排気口12より排出さ れる。尚、中和液9cの種類としては、例えば水酸化ナ トリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ水溶液があ る。このようにすることによりハロゲン化炭化水素はハ ロゲン、ハロゲン化水素、二酸化炭素及び水分になる。 排気ガスの加熱には加熱炉、アフターバーナー等の使用 が考えられる。排気ガス加熱装置8からの排気ガスを中 和処理装置9に於いてハロゲンを回収しガスを無害化 し、無害排気ガス10を放出する。このようなプロセス によりプリント基板を処理し、金属を効率よく分離、回 収できる。

【0025】次に、実験結果について説明する。

【0026】(1)実験1

ガラス布エポキシ樹脂プリント基板の廃材から予めはんだ、電子部品を除去した試料を、示差熱分析で室温から550℃まで加熱し、重量減少の割合を調べた。結果を図4に示す。ここで重量減少は、樹脂がガス化する樹脂量に相当する。260℃までは重量減少は認められない。270℃からガスが発生し、重量減少する。500℃以上ではガスが殆ど発生しなくなり、重量減少もとまった。

【0027】(2)実験2

3cm×3cmの大きさのガラス布エポキシ樹脂プリント基板の廃材から予めはんだ、電子部品を除去したものを試料として、電気炉を用いて試料を大気雰囲気中で400℃から500℃まで10℃間隔で30分加熱し、加熱後の各試料を注意深く分解し、金属がガラスウールと反応している量を測定した。結果を図5に示す。450℃までは反応は確認できなかったが、460℃以上では金属とガラスウールの反応が認められ、その量は温度上昇とともに増加していった。

【0028】(3)実験3

23cm×19cmの大きさのガラス布エポキシ樹脂プリン ト基板の廃材から予めはんだ、電子部品を除去した後、 電気炉を用い基板を大気雰囲気中で各温度で30分間加 熱した。その後、カッター式破砕機により基板に機械的 に外力を加え、その後風力選別を実施し、基板を構成す る金属が、回収ポット与に回収された割合を求めた。そ の結果を表1に示す。加熱温度260℃では30分間加 熱しても基板中の樹脂は殆ど変化せず、カッター式破砕 機にかけても基板は切断されたが、金属と非金属無機物 質は分離しなかった。しかしながら、加熱温度を270 ℃とすると樹脂は多量のガスが発生し、大きく変化し た。加熱後にカッター式破砕機で破砕すると、一部、銅 の細線やスルーホール部とガラスウールが分離できず に、一部の非金属無機物質が回収ポット5に回収された が、殆どの金属は回収ポット5に回収することができ た。300℃,400℃では、回収ポット5に回収され る非金属無機物質の混入率が低下した。450℃では、 回収ポット5に回収される金属量がやや低下するが90 %以上の金属回収が可能である。ここで、メッキされた 金は、450℃の加熱により一部剥離してしまったため 回収率が低下した。

【0029】加熱温度がさらに高い460℃になると、金属のガラスウールとの反応がはじまり、その反応により金属がガラス化しはじめる。そのため、回収ポット6にも金属が混入しはじめる。結果として回収ポット5に回収される金属量が低下する。また、回収ポット5への非金属混入率も増加する。特に金メッキ部分は剥離してガラスウールと一緒になり回収ポット6で回収される量

が増加する。 【0030】

【表1】

表 1

加熱温度(℃)	260	270	300	400	450	460
金属/樹脂 の分離	分離 できず	分離	分離	分離	分離	反応 開始
非金属混入率 (%)		30	4	5	1 5	2 5
金の回収率 (%)		9.8	100	100	93	60
銅の回収率 (%)		93	100	100	9 1	8 1

【0031】(4)実験4

次に、基板加熱時に発生する排気ガスの中和に関する実験を行った。20cm×20cmの大きさのガラス布エポキシ樹脂プリント基板の廃材から予めはんだ、電子部品を除去した後、電気炉を用い大気雰囲気中で室温から350℃に加熱した。この加熱過程に於いて発生したガスに大気を加えた後、種々の温度に保持した排気ガス加熱炉に導入、加熱し、加熱後、0.1 規定の水酸化ナトリウム水溶液の入った5連のガス洗浄瓶に導入し中和した。排気ガス加熱後のガスと中和後のガス中の臭化メチル、臭化エチル等の臭化炭化水素、及び臭素、臭化水素を定量分析した。その結果を表2に示す。基板加熱後の排気ガスの主成分は炭化水素系ガスであり、基板樹脂に難燃

剤として添加されている臭素も臭化メチル,臭化エチルという臭化炭化水素として排出される。この臭化炭化水素はアルカリ溶液中に通しても殆ど中和されることはない。この臭化炭化水素は完全燃焼させて、臭素,臭化水素とすれば、アルカリ溶液により中和可能である。しかしながら、排気ガス加熱温度が750℃,800℃では中和前のガス中に臭化メチル,臭化エチルが残っておりこれは中和されなかった。しかしながら、排気ガス加熱温度が850℃以上では臭化メチル,臭化エチルはほぼ完全に臭素,臭化水素となり水酸化ナトリウム水溶液により中和できた。

[0032]

【表2】

表 2

	排気ガス加熱温度(℃)								
	750		800		850		1000		
	中和前	中和後	中和前	中和後	中和前	中和後	中和前	中和後	
CH ₃ Br	315	309	76.5	72.9	0.8	0.0	0.0	0.0	
C ₂ H ₅ B r	24.3	2.7	5.4	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	
Br ₂	12.6	0.0	118	0.0	233	0.0	243	0.0	
HBr	31.5	0.0	89.2	0.0	152	0.0	144	0.0	

(単位:ppm)

[0033]

【発明の効果】以上のように本発明によれば、少なくとも金属と樹脂及び非金属無機物質で形成される廃プリント基板から金属及び非金属を効率よく分離,回収できる廃プリント基板処理方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例である廃プリント基板処理シ ステムプロセスを示す図。

【図2】本発明の処理方法に用いる破砕機の一例を示す 概略構成図。

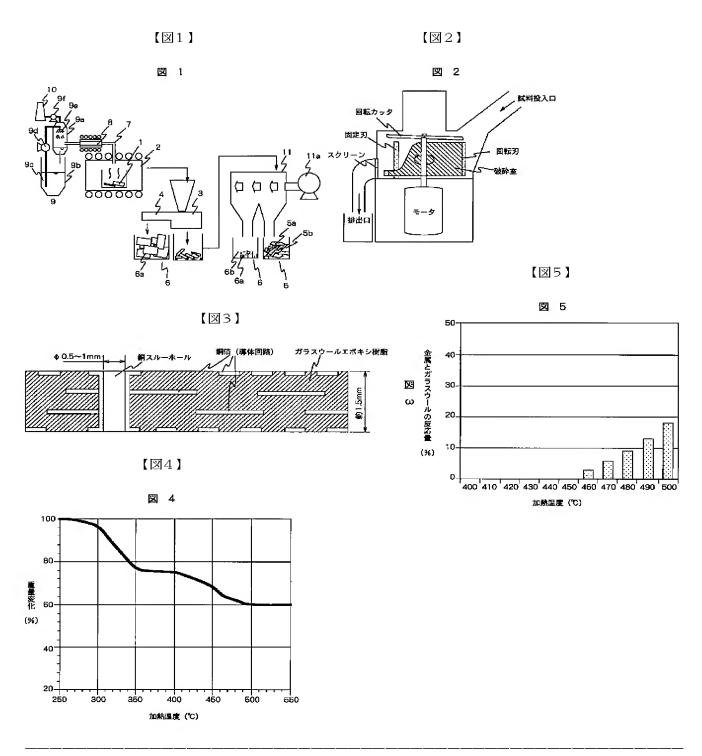
【図3】プリント基板の一例を示す断面図。

【図4】廃プリント基板の加熱温度と重量減少の関係を 示す図。

【図5】廃プリント基板の金属とガラスウール反応量を 示す図。

【符号の説明】

1…廃プリント基板、2…基板加熱装置、3…破砕機、4…風力選別装置、5,6…回収ポット、7…排気ガス、8…排気ガス加熱装置、9…中和処理装置、11…風力選別装置、11a…ブロワー。



フロントページの続き

(72)発明者 山下 寿生 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 小豆畑 茂 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内 JP-A-H11-76980 Page 1 of 11

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 11-076980 (43)Date of publication of application: 23.03.1999

(51)Int.Cl. B09B 3/00

B02C 21/00 B07B 9/00 B09B 5/00

(21)Application number: 09-245015 (71)Applicant: HITACHI LTD

(22)Date of filing: 10.09.1997 (72)Inventor: YASUDA TAKESHI

SATO KOJI SATO KAZUHIKO

YAMASHITA HISAO AZUHATA SHIGERU

(54) TREATMENT OF PRINTED BOARD

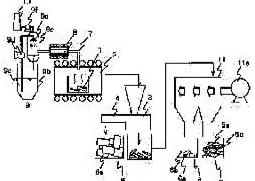
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To separate and recover metals and nonmetals in a waste printed board by heating a waste printed board to generate gas from resinous materials in the board and to weaken component—integrating functions in the board, and then, mechanically crushing the resulting weakly—integrated waste printed board by applying external force to the board.

SOLUTION: In this treatment, a waste printed board 1 is charged into a board heating device 2 to heat the board 1, wherein, although the board heating temp. somewhat depends on the kind of the board 1, as this temp., any temp. within the range of 270 to 450°C may be adopted. In this board heating device 2, resinous materials in the board 1 are converted, and concurrently, gas is generated from the resinous materials and discharged as waste gas 7.

Accordingly, in the waste printed board 1 thus heat—treated, the integration of metallic components such as gold platings, copper foils and copper wires, with nonmetallic inorganic materials such as glass wool is weakened. However,

sometimes, copper through-holes formed by plating, or the like, fine copper wires, etc., and these different kinds of materials are bound to each other. Therefore, the heat-treated waste printed board 1 is further crushed by a crusher 3 to easily separate metals and nonmetallic inorganic materials from each other.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

JP-A-H11-76980 Page 2 of 11

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The art of the printed circuit board characterized by carrying out at the temperature in which resin generates gas for heat—treatment of said printed circuit board, and a metal and nonmetal mineral matter do not form a compound in the approach of grinding after heat—treating the useless article of the printed circuit board which consists of resin, a metal, and nonmetal mineral matter, and carrying out separation recovery of a metal and the nonmetal mineral matter, generating gas from resin, and crushing by the crusher after that.

[Claim 2] The art of the printed circuit board characterized by making whenever [stoving temperature / of said printed circuit board] into 270 degrees C or more and 450 degrees C or less in an approach according to claim 1.

[Claim 3] The art of the printed circuit board characterized by lowering the temperature of this printed circuit board to 250 degrees C or less at the time of said crushing in an approach according to claim 1.

[Claim 4] The art of the printed circuit board characterized by neutralizing the halogenated compound which collects the gas which occurred from resin with heating of said printed circuit board in an approach according to claim 1, decomposes a part for the hydrocarbon which heats this gas in an oxygen content ambient atmosphere, and is contained in this gas, and remains in this gas after that with an alkali water solution.

[Claim 5] The art of the printed circuit board characterized by separating a metal and nonmetal mineral matter using at least one of the sifting—out method, the wind—force sorting—out method, and the eddy current sorting—out methods in an approach according to claim 1 after crushing a printed circuit board by said crusher.

JP-A-H11-76980 Page 3 of 11

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of starting the art of a waste printed circuit board, especially separating and collecting the metals and nonmetals in a waste printed circuit board.

[0002]

[Description of the Prior Art] Important things are the separation and sorting according to ingredient of a recycle object in recycle reuse. However, sorting according to ingredient is difficult for the waste printed circuit board constituted with a metal, nonmetal mineral matter, and resin. Therefore, it is most that shredder processing is carried out with electronic parts or harmful solder sticking, and the landfill of the waste printed circuit board is conventionally carried out to the final disposal site, and most effective recycle is not carried out with extent to which recovery of the metal represented by gold and copper is performed slightly. Generally as recycle of a waste printed circuit board, the following is known.

[0003] The 1 is the approach of roasting under supply of the air of extent which a pitch lights a waste printed circuit board at the temperature from 800 degrees C or more to copper melting temperature, and becomes carbon like a JP,2-88725,A publication, grinding subsequently, and sorting out and collecting copper.

[0004] The 2 is the approach grind a printed circuit board at coarse grinding and a pulverizing process, and separate into the part containing many metal components, and the part which consists of resin, a filler, etc., and gravity separation recovers the obtained grinding object like a JP,6–228667,A publication.

[0005] The 3 is the approach of distilling a printed circuit board dryly under a reducing atmosphere and a 450 degrees C – 1000 degrees C temperature ambient atmosphere, cooling even to the temperature of extent which does not oxidize rapidly even if it contacts atmospheric air, grinding the residue after that like a JP,6–256863,A publication, and classifying metals, such as copper, and base material structures, such as glass, from a grinding object.

[0006] The 4 is the approach of heating the waste printed circuit board of an element placement in the ambient atmosphere containing oxygen like a JP,6-296957,A publication, oxidizing a metal component, pulverizing to powder by grinding processing, and using as a filler in structure material, building materials, and an insulating material.

[0007] The 5 is the approach of cutting a waste copper-clad laminate, and making collide mutually in the state of suspension like a JP,7-75771,A publication, carrying out heating maintenance in the temperature requirement from which resin returns to the original condition at the time of cooling, and dividing into copper and other components.

JP-A-H11-76980 Page 4 of 11

[8000]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, said each of all directions methods includes the technical problem as shown below.

[0009] In order to heat the approach shown in that 1 to an elevated temperature 800 degrees C or more, there is much energy expenditure, and the metals of gold or copper react with nonmetal reinforcement, such as a glass fiber in a substrate, and it vitrifies in this temperature requirement. As for re-refining the vitrified metals, recovery effectiveness also becomes [energy expenditure / many] low.

[0010] Since the approach shown in the 2 is in the condition which a nonmetal material etc. and resin, such as a metal and glass wool, have stuck, its reinforcement of a ground object is strong, and it is very difficult for it to pulverize a substrate. Therefore, since it is necessary to use a special crusher, processing cost becomes high. Moreover, the process from which recovery is low and after recovery separates a metal and resin since there are many resin and metals which are not separated even if it pulverizes, since metallic materials, such as gold and copper, are firmly stuck with resin and a glass fiber is required.

[0011] the approach shown in the 3 — the account of a top — there is much energy expenditure like the approach shown in the 1, and in order that a metal may react with glass and may vitrify, recovery effectiveness is low in the above-mentioned temperature requirement.

[0012] The approach shown in the 4 does not collect metals, but a pulverizing object is used as a filler as it is, and a field of the invention is restricted.

[0013] Since the approach shown in the 5 is still no processing, cutting is difficult and needs to use a cyclone special to making it collide mutually in the state of suspension. Moreover, in this approach, the energy of a collision of the substrates cut without applying mechanical external force will separate a metal. The cut substrate is light, and even if it makes the cut substrate collide mutually in a cyclone only by the wind force, the grant of only energy which separates a metal from a substrate is a question.

[0014]

[Means for Solving the Problem] The waste printed circuit board art by this invention is aimed at the waste printed circuit board formed with resin, a metal, and nonmetal mineral matter. Although it is convenient to separate each component in order to carry out recycle reuse of the trash, in the printed circuit board, various mineral matter and resin including a metal are unified by physical / chemical association, and it cannot dissociate by the usual approach.

[0015] In this invention, the header and the approach that this idea might be realized further were found out for separation of a most certain and efficient component being separating into a metal and a nonmetal in such a printed circuit board.

[0016] The point of waste printed circuit board separation is in resin. Resin is making the whole printed circuit board unify. However, resin confidence generates gas and changes with heating of the suitable temperature by this invention irreversibly. Thus, when resin changes, a unification operation of resin can be reduced and separation of a waste printed circuit board becomes easy. When the resin on—the—strength strengthening component contained in coincidence in resin gasifies, resin reinforcement is also reduced greatly. The ambient atmosphere in atmospheric air or the inert atmosphere of nitrogen etc. is sufficient as gasification of resin. Whenever [stoving temperature] is important. 270—450 degrees C is suitable for whenever [by this invention / stoving temperature]. If whenever [stoving temperature] is lower than optimum temperature, since gas will not occur from resin, it is not suitable. Since nonmetal mineral matter, such as copper in a printed circuit board and glass wool, reacts above 450 degrees C, a compound is formed and separation of a metal and nonmetal mineral matter becomes very difficult, it is not suitable. In addition, reaction and compound—izing of a metal comrade which constitute the printed circuit board do not have bad effect on recovery of a metal.

[0017] If external force is mechanically applied and crushed with the optimal heating explained above

JP-A-H11-76980 Page 5 of 11

to the waste printed circuit board to which the unification operation fell, it will become possible to separate and collect efficiently the metals and nonmetal mineral matter in a waste printed circuit board. Inside the printed circuit board, the small copper pipe and copper thin line of a large number which constitute a through hole, and copper foil existed, and they are entangled with nonmetal mineral matter, such as glass wool, intricately geometrically as a combination of a dissimilar material. The force which cuts and unravels these is required for metaled separation, and crushing which applied external force mechanically serves as this force. For example, extensive processing can also be performed if crushing by the cutter is carried out. Since the unification force and reinforcement of a waste printed circuit board are reduced by heat—treatment, in this invention, very smooth crushing is possible also for crushing by the cutter in which power big usual and low productivity are shown. Since the force to separate is low when not crushing [from] by giving mechanical external force outside a waste printed circuit board, the rate of separation falls and is not suitable. In order to give and crush external force mechanically, it is necessary to make it 250 degrees C or less. Above 250 degrees C, since the crushing capacity of a crusher to give external force is not fully demonstrated, separability ability is inferior.

[0018] Although various approaches are employable as sorting of the separation object which applied external force to the waste printed circuit board mechanically, and was crushed, it is suitable to use at least one or more approaches especially in the method of sorting out three kinds, the sifting—out method, the wind—force sorting—out method, and the eddy current sorting—out method. In heat—treatment by this invention, and crushing by external force grant, the metal and the nonmetal found out that a difference arose in the crushing dimension that what is more nearly inferior to ductility based on the ductility of the quality of the material becomes small. Therefore, the sifting—out method turns into an effective approach. Moreover, since the metal and nonmetal of a waste printed circuit board are separated in this invention, specific gravity's of a metal being larger than a nonmetal and a metal can apply the property of dissociating alternatively at an eddy current, and sorting by the wind—force sorting—out method and the eddy current sorting—out method is possible for them. This is the effectiveness of this invention which aimed at separation of a metal and a nonmetal. Therefore, the wind—force sorting—out method and the eddy current sorting—out method for using a specific gravity difference are an important part in this invention.

[0019] In heat-treatment, the resin which constitutes a printed circuit board changes and gas is generated. Since the resin strengthening component is contained in the gasification component, resin makes easy crushing processing after softening in coincidence. If the halogenated compound system gas containing the bromine in a gasification component etc. is heated to the temperature which the hydrocarbon component in gas almost decomposes, it can be neutralized with an alkaline solution.

[0020] If the above-mentioned invention is systematized, it will become possible to process a waste printed circuit board efficiently. Moreover, in processing of many products and components, when a processing difficult object like a printed circuit board is included, the processing of a product and components itself becomes difficult by the existence. However, if the system by this invention is formed in the inside which processes many products and components, many products and components processings can be carried out effectively. This is a solution technical problem which this invention means. Therefore, the processing system which processes the product or entire component containing the waste printed circuit board concerned in which the system by this invention is contained also corresponds to this invention.

[0021]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained based on an example. [0022] <u>Drawing 1</u> is a waste printed circuit board processing system process which is one example of this invention. The configuration of the process shown in <u>drawing 1</u> The wind-force selector 4 put side by side to the waste printed circuit board 1, the substrate heating apparatus 2, a crusher 3, and a crusher 3, the wind-force selector 11, blower 11a, the recovery pot 5, collected copper foil 5a,

JP-A-H11-76980 Page 6 of 11

collected gold plate section 5b, the recovery pot 6 based on nonmetal mineral matter, collected glass wool material 6a, It consists of resin residue 6b [which was collected], exhaust gas 7, exhaust gas heating apparatus 8, neutralization processor 9, neutralization processing tub 9a, neutralization liquid collection tank 9b, neutralization liquid 9c, 9d [of neutralization liquid circulating pumps], shower nozzle 9e, and exhaust air pump 9f, the harmless exhaust gas 10, and an exhaust port 12.

[0023] a printed circuit board is shown in <u>drawing 3</u> — as — nonmetal mineral matter, such as glass wool, and an epoxy resin and a conductor — it has the copper pipe of a large number which find each other, are constituted since the copper foil used as a circuit etc. is complicated, and constitute a through hole.

[0024] The waste printed circuit board 1 is supplied to the substrate heating apparatus 2. Here, although whenever [substrate stoving temperature] is based also on the class of substrate, what is necessary is just 270 degrees C or more 450 degrees C or less. If lower than 270 degrees C, the reaction of the resin in a substrate and a change rate will not present practical use remarkably late, and if 450 degrees C is exceeded, the metal and glass wool material in a substrate will begin to react, a metal vitrifies, and for this reason, since metaled recovery falls remarkably, it is not suitable. The pitch in the waste printed circuit board 1 changes with this substrate heating apparatus 2, and gas is then generated. These are discharged as exhaust gas 7 and unification of nonmetal mineral matter, such as metal parts, such as gold plate, and copper foil, copper wire, and glass wool, is falling [the waste printed circuit board 1]. However, the copper through hole and copper thin line which were formed by plating etc. may have combined these different-species quality of the material. If the waste printed circuit board 1 is applied to a crusher 3 here, a metal and nonmetal mineral matter will be separated easily. As a crusher 3, a thing as shown, for example in drawing 2 is suitable here. When there are many through holes, the crusher which used the cutter is convenient. When much electronic parts are carried on the substrate, use of a rough crusher is also suitable for the preceding paragraph. As for nonmetal mineral matter, glass wool closes most. The copper wire and copper foil by which the metal part was gold-plated, copper foil, a copper thin line, and a copper through hole pipe occupy most. Many of glass wool is collected by the recovery pot 6 with the windforce selector 4 using the wind force generated at the time of crushing. By covering the separation object which are not collected by the recovery pot 6 over the wind-force selector 11, with the wind force of blower 11a, metals are mainly collected by the recovery pot 5 and nonmetal mineral matter is mainly collected by the recovery pot 6. Moreover, although the exhaust gas 7 which the pitch in the waste printed circuit board 1 reacted and changed, and produced with the substrate heating apparatus 2 is hydrocarbon system gas at least, since it contains the methyl bromide which was able to react and do the flame retarder in the waste printed circuit board 1, and the halogenated hydrocarbon represented by the ethyl bromide, it heats this in the ambient atmosphere which contained oxygen in the exhaust-gas heating apparatus 8, makes all unburnt hydrocarbon react, and introduces into neutralization processing tub 9a after that. In neutralization processing tub 9a, neutralization liquid 9c in neutralization liquid collection tank 9b is attracted by 9d of neutralization liquid circulating pumps, and is injected from shower nozzle 9e. It is neutralized by the neutralization liquid injected from shower nozzle 9e, and the exhaust gas introduced here from the exhaust gas heating apparatus 8 is attracted by exhaust air pump 9f, and is discharged from an exhaust port 12. In addition, as a class of neutralization liquid 9c, there are alkali water solutions, such as a sodium hydroxide and a calcium hydroxide, for example. Halogenated hydrocarbon becomes a halogen, hydrogen halide, a carbon dioxide, and moisture by doing in this way. Use of a heating furnace, an afterburner, etc. can be considered for heating of exhaust gas. In the neutralization processor 9, halogens are collected for the exhaust gas from the exhaust gas heating apparatus 8, gas is defanged, and the harmless exhaust gas 10 is emitted. A printed circuit board is processed according to such a process, and metals can be separated and collected efficiently. [0025] Next, an experimental result is explained.

JP-A-H11-76980 Page 7 of 11

[0026] (1) The sample which removed solder and electronic parts from the scrap wood of an experiment 1 glass—fabric epoxy resin printed circuit board beforehand was heated from a room temperature to 550 degrees C by differential thermal analysis, and the rate of weight reduction was investigated. A result is shown in <u>drawing 4</u>. Weight reduction is equivalent to the amount of resin which resin gasifies here. Weight reduction is not accepted to 260 degrees C. Gas occurs and carries out weight reduction from 270 degrees C. Above 500 degrees C, gas stops having almost occurred and weight reduction also stopped.

[0027] (2) The sample was heated at intervals of 10 degrees C from 400 degrees C to 500 degrees C in the atmospheric-air ambient atmosphere for 30 minutes using the electric furnace by having made into the sample what removed solder and electronic parts from the scrap wood of the glass fabric epoxy resin printed circuit board of experiment 23cmx3cm magnitude beforehand, each sample after heating was decomposed carefully, and the metal measured glass wool and the amount to which it has reacted. A result is shown in drawing 5. Although 450 degrees C was not able to check the reaction, above 460 degrees C, the reaction of a metal and glass wool was accepted and the amount increased to them with the temperature rise.

[0028] (3) After removing solder and electronic parts from the scrap wood of the glass fabric epoxy resin printed circuit board of experiment 323cmx19cm magnitude beforehand, the substrate was heated for 30 minutes at each temperature in the atmospheric-air ambient atmosphere using the electric furnace. Then, external force was mechanically applied to the substrate by the cutter type crusher, wind-force sorting was carried out after that, and the metal which constitutes a substrate asked for the rate collected by the recovery pot 5. The result is shown in Table 1. Although the substrate was cut at 260 degrees C whenever [stoving temperature] even if the resin in a substrate hardly changed even if heated for 30 minutes, but applied to the cutter type crusher, a metal and nonmetal mineral matter were not separated. However, when whenever [stoving temperature] was made into 270 degrees C, a lot of gas occurred and resin changed a lot. Although some nonmetal mineral matter was collected by the recovery pot 5, without a part, a copper thin line and the through hole section, and glass wool being inseparable when crushed by the cutter type crusher after heating, almost all metals were recoverable in the recovery pot 5. At 300 degrees C and 400 degrees C, the rate of mixing of the nonmetal mineral matter collected by the recovery pot 5 fell. Although the amount of metals collected by the recovery pot 5 falls a little at 450 degrees C, 90% or more of metal recovery is possible. Here, since the plated gold had exfoliated in part with 450-degree C heating, recovery fell.

[0029] If whenever [stoving temperature] becomes still higher 460 degrees C, a reaction with metaled glass wool will start and a metal will begin to vitrify by the reaction. Therefore, a metal begins to mix also in the recovery pot 6. The amount of metals collected by the recovery pot 5 as a result falls. Moreover, the rate of nonmetal mixing to the recovery pot 5 also increases. The amount which exfoliates, becomes together with glass wool and are collected by the recovery pot 6 increases especially a gold plate part.

[0030]

[Table 1]

表 1

加熱温度(℃)	260	270	300	400	450	460
金属/樹脂	分離	分離	分離	分離	分離	反応
の分離	できず					開始
非金属混入率		3 0	4	5	1 5	2 5
(%)		0 0	r	3	,	7
金の回収率		98	100	100	93	6 0
(%)		9 0	1 0 0	100	90	כ
銅の回収率		93	100	100	9 1	
(%)		33	100	100	9 I	8 1

JP-A-H11-76980 Page 8 of 11

[0031] (4) The experiment 4, next the experiment about neutralization of the exhaust gas which occurs at the time of substrate heating were conducted. After removing solder and electronic parts from the scrap wood of the glass fabric epoxy resin printed circuit board of 20cmx20cm magnitude beforehand, it heated at 350 degrees C from the room temperature in the atmospheric-air ambient atmosphere using the electric furnace. It introduces and heats to the exhaust gas heating furnace held to various temperature after adding atmospheric air to the gas which occurred in this heating process, and is after heating and 0.1. It introduced into the scrubbing bottle of 5 reams containing a regular sodium-hydroxide water solution, and neutralized. Quantitative analysis of smell carbonizingized hydrogen, such as a methyl bromide in the gas after exhaust gas heating and the gas after neutralization and an ethyl bromide, and a bromine, and the hydrogen bromide was carried out. The result is shown in Table 2. The principal component of the exhaust gas after substrate heating is hydrocarbon system gas, and the bromine added by substrate resin as a flame retarder is also discharged as smell carbonizing-ized hydrogen called a methyl bromide and an ethyl bromide. This smell carbonizing-ized hydrogen is hardly neutralized, even if it lets it pass in an alkali solution. The perfect combustion of this smell carbonizing-ized hydrogen can be carried out, and a bromine, a hydrogen bromide, then an alkali solution can neutralize it. However, at 750 degrees C and 800 degrees C, the methyl bromide and the ethyl bromide remain [whenever / exhaust gas stoving temperature] into the gas before neutralization, and this was not neutralized. However, above 850 degrees C, whenever [exhaust gas stoving temperature] became a bromine and a hydrogen bromide nearly completely, and has neutralized the methyl bromide and the ethyl bromide with the sodium-hydroxide water solution.

[0032]

[Table 2]

表 2

	### ## ## ## ## ## ## ## ## ## ## ## ##								
	排気ガス加熱温度(℃)								
;	750		800		850		1000		
	中和前	中和後	中和前	中和後	中和前	中和後	中和前	中和後	
CH ₃ Br	315	309	76.5	72.9	0.8	0.0	0.0	0.0	
C ₂ H ₅ Br	24.3	2.7	5.4	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	
Br ₂	12.6	0.0	118	0.0	233	0.0	243	0.0	
HBr	31.5	0.0	89.2	0.0	152	0.0	144	0.0	

(単位:ppm)

[0033]

[Effect of the Invention] According to this invention, the waste printed circuit board art which can separate and collect a metal and nonmetals from the waste printed circuit board formed with a metal, resin, and nonmetal mineral matter at least efficiently can be offered as mentioned above.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.

JP-A-H11-76980 Page 9 of 11

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

<u>[Drawing 1]</u> Drawing showing the waste printed circuit board processing system process which is one example of this invention.

[Drawing 2] The outline block diagram showing an example of the crusher used for the art of this invention.

[Drawing 3] The sectional view showing an example of a printed circuit board.

<u>[Drawing 4]</u> Drawing showing whenever [stoving temperature / of a waste printed circuit board], and the relation of weight reduction.

<u>[Drawing 5]</u> Drawing showing the metal and glass wool reacting weight of a waste printed circuit board.

[Description of Notations]

1 [-- 5 A wind-force selector, 6 / -- A recovery pot, 7 / -- Exhaust gas, 8 / -- Exhaust gas heating apparatus, 9 / -- A neutralization processor, 11 / -- A wind-force selector, 11a / -- Blower.] -- A waste printed circuit board, 2 -- Substrate heating apparatus, 3 -- A crusher, 4

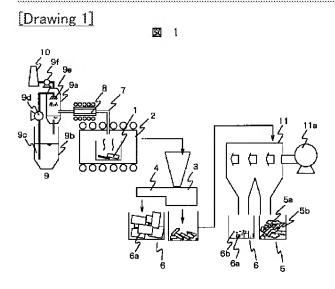
[Translation done.]

* NOTICES *

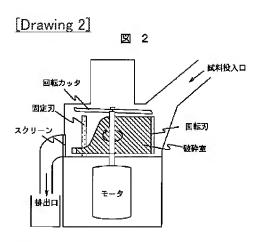
JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

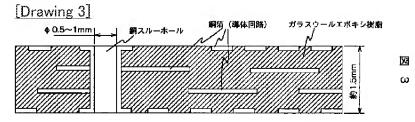
- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

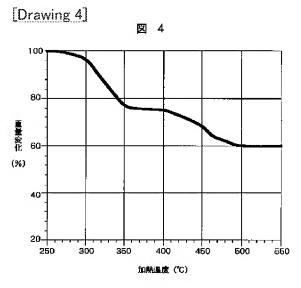
DRAWINGS

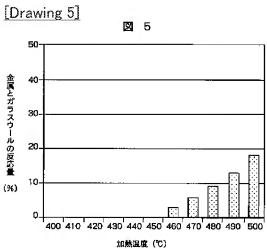


JP-A-H11-76980 Page 10 of 11









JP-A-H11-76980 Page 11 of 11

[Translation done.]